

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-267053  
(43)Date of publication of application : 22.09.1992

(51)Int.CI.

H01M 4/58  
H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 03-050487

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 21.02.1991

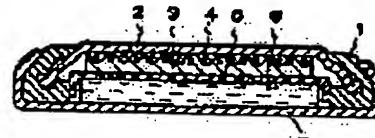
(72)Inventor : MISHIMA HIROMITSU

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the positive electrode active material for showing the operation voltage of about 4V and having the excellent flexibility in a charge-discharge cycle at a high degree of depth and in which change of crystal structure is small.

**CONSTITUTION:** In a lithium secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode and electrolyte, the material showed with a general formula  $LixMyN_2O_2$  is used as the positive electrode active material to obtain the described purpose. M means at least one kind selected among Fe, Co, Ni and N means at least one kind selected among Ti, V, Cr, Mn.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-267053

(13)公開日 平成4年(1992)9月22日

(51)Int.Cl.<sup>\*</sup>H01M 4/58  
4/02  
10/40

識別記号

H01M 4/58  
C 8939-4K  
Z 8939-4K

府内整理番号

8222-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号

特開平3-50487

(22)出願日

平成3年(1991)2月21日

(71)出願人 000006688

湯浅電池株式会社

大阪府高槻市城西町6番6号

(72)発明者 三島 洋光

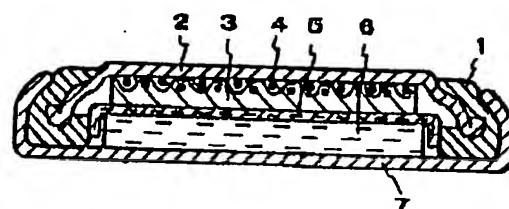
大阪府高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 深い深度での充放電サイクルにおいても可逆性に優れ、結晶構造変化が少なく、4V前後の作動電圧を示す正極活性物質を提供することを目的とする。

【構成】 正極、負極及び電解質を具備するリチウム二次電池において、正極活性物質として一般式Li<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>で表される物質を用いることにより、上記目的を達成することができる。但し、MはFe、Co、Niの中から選ばれた少なくとも1種を表し、NはTi、V、Cr、Mnの中から選ばれた少なくとも1種を表す。



(2)

特開平4-267053

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極の活物質が、一般式  $L_1 M_x N_y O_z$  で表されるものであることを特徴とするリチウム二次電池。但し、MはFe, Co, Niの群から選ばれた少なくとも1種を表し、NiはTi, V, Cr, Mnの群から選ばれた少なくとも1種を表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はリチウム二次電池に関するもので、さらに詳しくはその正極に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウムを負極活物質として用いるリチウム電池は、高電圧、高エネルギー密度及び高信頼性を有する特長から広く一般に用いられるようになってきたが、これらは1次電池である。最近では、2次電池の研究も盛んに行われ、一部では実用化もされている。しかし、これらの電池の特性は未だに十分ではない。

【0003】 従来研究されてきた代表的な正極活物質としては  $MnS_2$ ,  $V_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $NbSe_3$ ,  $TiS_2$  などがある。これらの中で、特に  $MnO_2$  は安価であるということから注目され、改質されたマンガン酸化物が種々提案されている。例えば、特開平2-183963号公報に開示されているが、これらのマンガン酸化物はいずれも作動電圧が3V程度であり、容量はさほど大きくない。

【0004】 そこで最近では容量はマンガン酸化物と同程度であるが、作動電圧が4V程度と高い  $LiCoO_2$  が高電圧、高エネルギー密度を得られる活物質として注目され研究されている。現在、4V近い作動電圧を示すものとして知られている活物質としては、 $LiCoO_2$  のほかに  $LiFeO_2$ ,  $LiNiO_2$  及び  $LiMn_2O_4$  がある。これらの中で  $LiFeO_2$ ,  $LiCoO_2$  及び  $LiNiO_2$  は  $LiMn_2O_4$  に比べて理論容量が大きく高エネルギー密度のリチウム二次電池を得られる可能性がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、 $LiCoO_2$  を用いて深い深度の充放電サイクル試験を行ったところサイクルの進行に伴って容量が劣化することが判った。これはリチウムの挿入脱離に伴う結晶構造の変化が大きいために、活物質自身の可逆性が低下することと、電極が膨張収縮を繰り返すうちに活物質と導電剤の接触が不十分になることが原因であると考えられることから、結晶構造の変化の小さい  $LiCoO_2$  を作製する必要があるという問題点があった。

【0006】 本発明は上記問題点を解消するために、深い深度での充放電サイクルにおいても可逆性に優れ、結晶構造変化が少なく、4V前後の作動電圧を示す正極活物質を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は正極、負極及び電解質を具備するリチウム二次電池において、前記正極の活物質が、一般式  $L_1 M_x N_y O_z$  で表されるものであることを特徴とするリチウム二次電池によって構成されるものである。但し、MはFe, Co, Niの群から選ばれた少なくとも1種を表し、NiはTi, V, Cr, Mnの群から選ばれた少なくとも1種を表す。X, Y, Zはそれぞれ  $0.8 \leq X \leq 1.2$ ,  $0.8 \leq Y+Z \leq 1.2$ ,  $0 < Y < 1.2$ ,  $0 < Z < 1.2$  の数値を表す。

## 【0008】

【作用】 一般式  $L_1 M_x N_y O_z$  で表される活物質を正極に用いることでサイクル特性が改善される理由は現在のところ明らかではないが、周期律表で表される第一遷移金属中のTiからNiまでの元素はいずれも層状ロックソルト構造をもつリチウム-遷移金属-酸素の多元系複合酸化物  $L_1 A O_2$  (AはTiからNiまでの第一遷移金属) として存在しうる。つまりこれらの元素は、同じ構造を作るために容易に相互に置換した形の多元系複合酸化物を得ることができるとと思われる。

【0009】 このことから一般式  $L_1 M_x N_y O_z$  で表される多元系複合酸化物は、Fe, Co, Niの群から選ばれた少なくとも1種の元素が構造中にに入ることにより作動電圧が4V近くを示し、Ti, V, Cr, Mnの群から選ばれた少なくとも1種の元素が構造中にに入ることにより構造が安定化されたために良好なサイクル特性を示すものと考えている。

【0010】 なぜならば、 $LiVO_2$  及び  $LiMn_2O_4$  の作動電圧はそれぞれ 2.5V 及び 2.8V であり、

3.5V以上の高電圧を示すことはない。また、 $LiMn_2O_4$  のサイクル特性は数百サイクルの範囲で良好である。

## 【0011】

【実施例】 以下本発明の詳細について実施例に基づき説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではないことは言うまでもない。

【0012】 (実施例1) 正極活物質の調製にあたっては、市販特級試薬の炭酸リチウムと炭酸コバルトと二酸化マンガンを  $Li : Co : Mn$  のモル比が 5 : 4 : 1 になるように秤量し、ポールミルで粉碎しながら十分混合し、混合物をアルミニウム坩埚に入れ空気中において 650°C で 5 時間焼成した後、900°C で 20 時間焼成した。焼成後室温までゆっくり冷却し、粉碎したものを正極活物質とした。得られた生成物のX線回折パターンは生成物が单一相で得られていることを示した。

【0013】 このようにして得られた  $LiCo_{0.8}Mn_{1.2}O_2$  を正極活物質として電池の試作を行った。電池の作製方法を以下に述べる。

【0014】 まず正極活物質とアセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチエン粉末とを重量比 85 : 1

(3)

特開平4-267053

4

0 : 5で混合し、トルエンを加えて十分混練した。これをローラープレスにより厚み 0.8mm のシート状に成形した。次にこれを 1.6 mm の円形に打ち抜き、焼成下 200 ℃で 15 時間熱処理し、LiCo<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> を活物質とした正極を得た。負極は厚み 0.3mm のリチウム箔を直径 1.6 mm の円形に打ち抜き、集電体を介して負極面に圧着して用いた。非水電解液にはアーブチロラクトンに 1 mol/l の LiBF<sub>4</sub> を溶解したものを用い、セバレータにはポリプロピレン製微孔薄膜を用いた。上記正極、負極、電解液及びセバレータを用いて図 1 に示すような直径 2.0 mm、厚さ 1.6 mm のボタン型のリチウム電池を作製した。この電池を A 1 とする。なお、図 1 において、1 は絶縁リング、2 は負極集電体、3 は負極、4 は負極集電体、5 はセバレータ、6 は正極、7 は正極集電板である。

【0015】(実施例 2) 二酸化マンガンの代わりに金属バナジウムを用いたことを除いては、実施例 1 と同様の工程で正極活物質を得た。さらにこの活物質を用いて実施例 1 と同様の工程で電池を作製した。この電池を A 2 とする。

【0016】(実施例 3) 正極活物質の調製にあたっては、市販特級試薬の炭酸リチウムと炭酸コバルトと酸化ニッケルと二酸化マンガンとを Li : Co : Ni : Mn のモル比が 5 : 2 : 2 : 1 になるように秤量したことを除いては、実施例 1 と同様の工程で正極活物質を得た。さらにこの活物質を用いて実施例 1 と同様の工程で電池を作製した。この電池を A 3 とする。

【0017】(実施例 4) 正極活物質の調製にあたっては、市販特級試薬の炭酸リチウムと炭酸コバルトと酸化ニッケルと二酸化マンガンと金属バナジウムとを Li : Co : Ni : Mn : V のモル比が 10 : 4 : 4 : 1 : 1 になるように秤量したことを除いては、実施例 1 と同様の工程で正極活物質を得た。さらにこの活物質を用いて実施例 1 と同様の工程で電池を作製した。この電池を A 4 とする。

【0018】(比較例) 市販特級試薬の炭酸リチウムと炭酸コバルトとを Li : Co のモル比が 1 : 1 になるよう秤量し、ポールミルで粉砕しながら十分混合し、混合物をアルミニナ坩埚に入れ空気中において 650 ℃で 5 時間仮焼成した後、950 ℃で 20 時間焼成した。焼成後室温までゆっくり冷却し、粉碎したものを正極活物質とした。得られた生成物の X 線回折パターンを JCPDS カードに記載された LiCoO<sub>2</sub> の X 線回折パターンと比較したところ、得られた生成物が LiCoO<sub>2</sub> であることが判った。このようにして得られた活物質を用い

て、実施例 1 と同様の工程で電池を作製した。この電池を B とする。

【0019】このようにして作製した電池 A 1, A 2, A 3, A 4, B を用いて、充放電サイクル試験を行った。試験条件は、充電電流 3 mA、充電終止電圧 4.5 V、放電電流 3 mA、放電終止電圧 3.0 V とした。この結果を図 2 に示した。

【0020】図 2 より、本発明電池 A 1 ~ A 4 はいずれも比較電池 B よりもサイクル特性が向上していることが判る。また、A 1 ~ A 4 はいずれも放電時の平均電圧が 3.5 V から 4.0 V の間であり、活物質としてのエネルギー密度も従来のものに比べて大きいものとなっている。

【0021】以上のように、本発明は広く一般式 Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>N<sub>z</sub>O<sub>w</sub> で表される多元系複合酸化物について応用が可能である。

【0022】

【発明の効果】 上述した如く、一般式 Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>N<sub>z</sub>O<sub>w</sub> (但し、M は Fe, Co, Ni の群から選ばれた少なくとも 1 種を表し、N は Ti, V, Cr, Mn の群から選ばれた少なくとも 1 種を表し、X, Y, Z はそれぞれ

$0.8 \leq X \leq 1.2$ ,  $0.8 \leq Y + Z \leq 1.2$ ,  $0 < Y < 1.2$ ,  $0 < Z < 1.2$  の数値を表す。) で表される正極活物質を用いた電池は、LiCoO<sub>2</sub> を正極活物質として用いた電池に比べて充放電サイクルにともなう容量劣化が小さい。その結果、本発明による正極と負極及び電解質とを具備したリチウム二次電池は、従来のリチウム二次電池に比べサイクル特性が大幅に改善されたエネルギー密度の大きいものとなる。

【0023】なお、本発明は実施例に記載された負極、電解質、セバレータ及び電池形状などに限定されるものではなく、負極に有機焼成体を用いるものや、電解液、セバレータの代わりに固体電解質を用いたものなどにも適用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のリチウム二次電池の断面図である。

【図 2】本発明電池及び比較電池のサイクル数と容量保持率との関係図である。

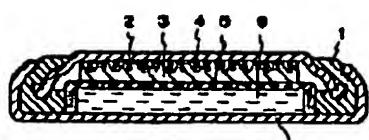
【符号の説明】

- 1 絶縁リング
- 2 負極集電板
- 3 負極
- 4 負極集電体
- 5 セバレータ
- 6 正極
- 7 正極集電板

(4)

特開平4-267053

【図1】



【図2】

